

52

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-100346

(P 2 0 0 2 - 1 0 0 3 4 6 A)

(43) 公開日 平成14年4月5日 (2002.4.5)

(51) Int. Cl.

H01M 4/04

識別記号

F I

H01M 4/04

テーマコード (参考)

Z 5H050

審査請求 有 請求項の数16 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願2000-382173 (P 2000-382173)  
 (22) 出願日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-219072 (P 2000-219072)  
 (32) 優先日 平成12年7月19日 (2000. 7. 19)  
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000002130  
 住友電気工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
 (72) 発明者 久貝 裕一  
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
 電気工業株式会社伊丹製作所内  
 (72) 発明者 太田 進啓  
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
 電気工業株式会社伊丹製作所内  
 (74) 代理人 100064746  
 弁理士 深見 久郎 (外4名)

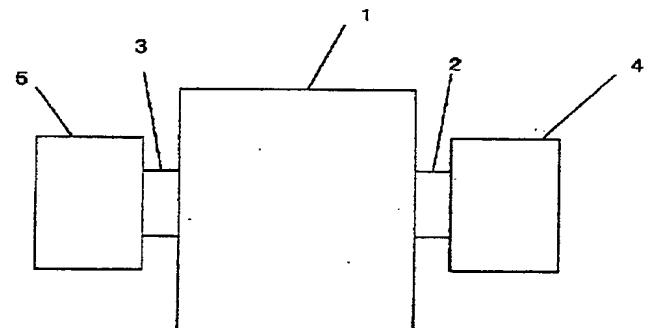
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム二次電池用負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム金属、硫化物系の無機固体電解質薄膜の原料および無機固体電解質薄膜を形成した負極が大気により劣化しないようなリチウム二次電池用負極の製造方法を提供する。

【解決手段】 密閉容器にそれぞれ収容された負極基材および無機固体電解質原料を使用する。負極基材はリチウム金属を表面に有する。薄膜形成装置1に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室4内で負極基材および原料をそれぞれ密閉容器から取り出す。取り出された負極基材および原料を、大気に触れさせることなく薄膜形成装置1に移す。そして装置1において、原料を用い、負極基材上に無機固体電解質薄膜を形成する。その後、薄膜を有する負極基材を、リチウムに対して実質的に不活性な室5内に、大気に触れさせることなく移し、そこにおいて、薄膜を有する負極基材を密閉容器内に収容する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機固体電解質からなる薄膜を有するリチウム二次電池用負極の製造方法であって、リチウム金属およびリチウム合金よりなる群から選ばれた材料を表面に有し、かつ密閉容器に収容された負極基材、および密閉容器に収容された無機固体電解質原料を、大気から隔離された状態で前記薄膜を形成するための装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に入れ、そこにおいて前記負極基材および前記原料をそれぞれ密閉容器から取り出す工程、前記取り出された前記負極基材および前記原料を、大気に触れさせることなく前記装置に移す工程、前記装置において、前記原料を用い、前記負極基材上に無機固体電解質からなる薄膜を形成する工程、ならびに前記薄膜が形成された前記負極基材を、大気から隔離された状態で前記装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に、大気に触れさせることなく前記装置から移し、そこにおいて、前記負極基材を密閉容器内に収容する工程を備える、リチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項2】 リチウム金属およびリチウム合金よりなる群から選ばれた材料からなる薄膜を気相成長法により基材上に形成することによって前記負極基材を調製する、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 前記リチウム金属およびリチウム合金よりなる群から選ばれた材料からなる薄膜の厚さが20μm以下である、請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 無機固体電解質からなる薄膜を有するリチウム二次電池用負極の製造方法であって、密閉容器に収容された、リチウム金属およびリチウム合金よりなる群から選ばれた第1の原料、および密閉容器に収容された、無機固体電解質を形成するための第2の原料を、大気から隔離された状態で前記薄膜を形成するための装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に入れ、そこにおいて前記第1の原料および前記第2の原料をそれぞれ密閉容器から取り出す工程、

前記取り出された前記第1の原料および前記第2の原料を、大気に触れさせることなく前記装置に移す工程、

前記装置において、前記第1の原料および前記第2の原料を用い、基材上に前記第1の原料からなる第1の薄膜および前記第2の原料からなる第2の薄膜を形成する工程、ならびに前記第1および第2の薄膜が形成された前記基材を、大気から隔離された状態で前記装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に、大気に触れさせることなく前記装置から移し、そこにおいて、前記基材を密閉容器内に収容する工程を備える、リチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項5】 前記第1の薄膜を気相成長法により形成する、請求項4に記載の製造方法。

10

【請求項6】 前記第1の薄膜の厚さが20μm以下である、請求項5に記載の製造方法。

【請求項7】 無機固体電解質からなる薄膜を有するリチウム二次電池用負極の製造方法であって、密閉容器に収容された、リチウム金属およびリチウム合金よりなる群から選ばれた第1の原料を、大気から隔離された状態で薄膜を形成するための第1の装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に入れ、そこにおいて前記第1の原料を前記密閉容器から取り出す工程、

前記取り出された前記第1の原料を、大気に触れさせることなく前記第1の装置に移す工程、

前記第1の装置において、前記第1の原料を用い、基材上に前記第1の原料からなる第1の薄膜を形成する工程、

前記第1の薄膜が形成された基材を、大気から隔離された状態で前記第1の装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に、大気に触れさせることなく前記第1の装置から移し、そこにおいて前記第1の薄膜が形成された基材を密閉容器内に収容する工程、

前記密閉容器に収容された前記第1の薄膜が形成された基材、および密閉容器に収容された、無機固体電解質を形成するための第2の原料を、大気から隔離された状態で薄膜を形成するための第2の装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に入れ、そこにおいて前記第1の薄膜が形成された基材および前記第2の原料をそれぞれ密閉容器から取り出す工程、

前記取り出された前記第1の薄膜が形成された基材および前記第2の原料を、大気に触れさせることなく前記第2の装置に移す工程、

前記第2の装置において、前記第2の原料を用い、前記第1の薄膜上に前記第2の原料からなる第2の薄膜を形成する工程、ならびに前記第1および第2の薄膜が形成された前記基材を、大気から隔離された状態で前記第2の装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に、大気に触れさせることなく前記第2の装置から移し、そこにおいて、前記基材を密閉容器内に収容する工程を備える、リチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項8】 前記第1の薄膜を気相成長法により形成する、請求項7に記載の製造方法。

【請求項9】 前記第1の薄膜の厚さが20μm以下である、請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】 前記原料を取り出して前記装置に移す際、前記室内および前記装置内に、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトンおよびそれらの2種以上を組合せた混合気体、ならびに露点が-50℃以下の乾燥空気よりなる群から選ばれた気体が充填されている、請求項1～9のいずれか1項に記載の製造方法。

20

30

40

50

【請求項11】前記薄膜が形成された基材を前記装置から前記室内に移して前記密閉容器内に収容する際、前記室内および前記装置内に、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトンおよびそれらの2種以上を組合せた混合気体、ならびに露点が-50℃以下の乾燥空気よりなる群から選ばれた気体が充填されている、請求項1～10のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項12】前記無機固体電解質からなる前記薄膜が、次のAからCに示した成分を含有する、請求項1～11のいずれか1項に記載の製造方法。

A：原子百分率で30%以上65%以下のリチウム、  
B：リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた1種類以上の元素、ならびに  
C：イオウ。

【請求項13】前記無機固体電解質からなる前記薄膜が、さらに酸素または窒素の少なくともいずれかを含有する、請求項12に記載の製造方法。

【請求項14】前記無機固体電解質からなる前記薄膜が非晶質である、請求項12または13に記載の製造方法。

【請求項15】前記無機固体電解質からなる前記薄膜のイオン伝導度が25℃で $1 \times 10^{-1}$  S/cm以上である、請求項12～14のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項16】前記無機固体電解質からなる前記薄膜が、スパッタリング、真空蒸着、レーザアブレーションおよびイオンプレーティングよりなる群から選ばれたいずれかの方法によって形成される、請求項12～15のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に使用される負極を製造するための方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機電解液を使用したリチウム二次電池の実用化が進展している。その特徴とするところは、他の電池と比較して、単位体積あるいは単位重量当りのエネルギー出力が高いことであり、移動体通信、ノートパソコン、電気自動車等のための電源として、実用化開発が進められている。

【0003】リチウム二次電池の性能を向上させるため、負極としてリチウム金属を使用しようとする試みがあるが、充放電時に樹枝状のリチウム金属の成長が負極上で起こり、正極との内部短絡を引き起こし、最終的には爆発に至る危険性を有している。この危険性を抑える手法として、電解質としてリチウム金属上に硫化物系の無機固体電解質薄膜を形成することが検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、リチウム金

属、硫化物系の無機固体電解質薄膜およびその原料は水分と反応しやすいため、これらは大気に触れると劣化するという問題があった。そこで、本発明の目的は、リチウム金属、硫化物系の無機固体電解質薄膜の原料および無機固体電解質薄膜を形成した負極が大気により劣化しないようリチウム二次電池用負極の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明により、無機固体

10 電解質からなる薄膜を有するリチウム二次電池用負極の製造方法が提供される。この方法は、密閉容器に収容された負極基材および密閉容器に収容された無機固体電解質原料を使用する。負極基材は、リチウム金属およびリチウム合金よりなる群から選ばれた材料を表面に有するものである。この方法において、密閉容器に収容された負極基材、および密閉容器に収容された無機固体電解質原料を、大気から隔離された状態で薄膜を形成するための装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に入れ、そこにおいて該負極基材および該原料をそれぞれ密閉容器から取り出す。次いで、取り出された負極基材および原料を、大気に触れさせることなく薄膜を形成するための装置に移す。そして当該装置において、原料を用い、負極基材上に無機固体電解質からなる薄膜を形成する。その後、薄膜が形成された負極基材を、大気から隔離された状態で当該装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に、大気に触れさせることなく移し、そこにおいて、薄膜を有する負極基材を密閉容器内に収容する。密閉容器に収容された薄膜を有する負極は、劣化させることなく大気中に取り出すことができる。

30 【0006】この方法において、負極基材には、リチウム金属およびリチウム合金よりなる群から選ばれた材料からなる薄膜を気相成長法により基材上に形成することによって調製されたものを使用することができる。リチウム金属およびリチウム合金よりなる群から選ばれた材料からなる薄膜の厚さは、20μm以下であることが好ましい。たとえば、該薄膜の厚みの範囲は、0.1μm以上20μm以下、好ましくは1μm以上10μm以下である。

40 【0007】本発明により、無機固体電解質からなる薄膜を有するリチウム二次電池用負極のもう一つの製造方法が提供される。この方法は、密閉容器に収容された第1の原料、および密閉容器に収容された第2の原料を使用する。第1の原料は、リチウム金属およびリチウム合金よりなる群から選ばれたものである。第2の原料は、無機固体電解質を形成するためのものである。密閉容器のそれぞれ収容された第1および第2の原料を、大気から隔離された状態で薄膜を形成するための装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に入れ、そこにおいて第1の原料および第2の原料をそ

れぞれ密閉容器から取り出す。次いで、取り出された第1の原料および第2の原料を、大気に触れさせることなく装置に移す。当該装置において、第1の原料および第2の原料を用い、基材上に第1の原料からなる第1の薄膜および第2の原料からなる第2の薄膜を形成する。その後、第1および第2の薄膜が形成された基材を、大気から隔離された状態で当該装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に、大気に触れさせることなく移し、そこにおいて、第1および第2の薄膜を有する基材を密閉容器内に収容する。密閉容器に収容された薄膜を有する負極は、劣化させることなく大気中に取り出すことができる。

【0008】この方法において、第1の薄膜を気相成長法により形成することができる。第1の薄膜の厚さは20μm以下であることが好ましい。たとえば、形成する薄膜の厚みの範囲は、0.1μm以上20μm以下、好ましくは1μm以上10μm以下である。

【0009】本発明により、無機固体電解質からなる薄膜を有するリチウム二次電池用負極のさらなる製造方法が提供される。この方法では、密閉容器に収容された、リチウム金属およびリチウム合金よりなる群から選ばれた第1の原料を、大気から隔離された状態で薄膜を形成するための第1の装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に入れ、そこにおいて第1の原料を密閉容器から取り出す。次いで、取り出された第1の原料を、大気に触れさせることなく第1の装置に移す。第1の装置において、第1の原料を用い、基材上に第1の原料からなる第1の薄膜を形成する。第1の薄膜が形成された基材を、大気から隔離された状態で第1の装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に、大気に触れさせることなく第1の装置から移し、そこにおいて第1の薄膜が形成された基材を密閉容器内に収容する。密閉容器に収容された第1の薄膜が形成された基材、および密閉容器に収容された、無機固体電解質を形成するための第2の原料を、大気から隔離された状態で薄膜を形成するための第2の装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に入れ、そこにおいて第1の薄膜が形成された基材および第2の原料をそれぞれ密閉容器から取り出す。次いで、取り出された第1の薄膜が形成された基材および第2の原料を、大気に触れさせることなく第2の装置に移す。第2の装置において、第2の原料を用い、第1の薄膜上に第2の原料からなる第2の薄膜を形成する。第1および第2の薄膜が形成された基材を、大気から隔離された状態で第2の装置に隣接して設けられた、リチウムに対して実質的に不活性な室内に、大気に触れさせることなく第2の装置から移し、そこにおいて、基材を密閉容器内に収容する。

【0010】この方法において、第1の薄膜を気相成長法により形成することができる。第1の薄膜の厚さは2

0μm以下であることが好ましい。形成する薄膜の厚みの範囲は、たとえば0.1μm以上20μm以下、好ましくは1μm以上10μm以下である。

【0011】以上のように、原料、基材、および薄膜を有する基材を大気に触れさせることなく取扱うことにより、大気によって劣化させられることなくリチウム二次電池用負極を製造することができる。

【0012】以上の方針において、原料を取り出して装置に移す際、室内および装置内に、ヘリウム、窒素、ネ

10 オン、アルゴン、クリプトンおよびそれらの2種以上を組合せた混合気体、ならびに露点が-50℃以下の乾燥空気よりなる群から選ばれた気体が充填されていることが好ましい。さらに、薄膜が形成された基材を装置から室内に移して密閉容器内に収容する際、室内および装置内に、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトンおよびそれらの2種以上を組合せた混合気体、ならびに露点が-50℃以下の乾燥空気よりなる群から選ばれた気体が充填されていることが好ましい。

【0013】無機固体電解質には、たとえば、硫化物系、酸化物系、窒化物系、およびこれらの混合系である酸窒化物系、酸硫化物系がある。硫化物には、たとえば、Li<sub>2</sub>S、Li<sub>2</sub>SとSiS<sub>2</sub>の化合物、Li<sub>2</sub>SとGeS<sub>2</sub>の化合物、およびLi<sub>2</sub>SとGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の化合物がある。酸窒化物には、たとえば、Li<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、Li<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> (0 < x < 4)、Li<sub>4</sub>BO<sub>3</sub>、N<sub>2</sub> (0 < x < 3) がある。

【0014】特に、本発明において、無機固体電解質からなる薄膜は、たとえば、次のAからCに示した成分を含有することが好ましい。

30 【0015】A：原子百分率で30%以上65%以下のリチウム、  
B：リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた1種類以上の元素、ならびに  
C：イオウ。

【0016】さらに、無機固体電解質からなる薄膜は、酸素または窒素の少なくとも一方を含有してもよい。元素Bの含有量は、原子百分率で、典型的に0.1%～30%である。元素Cの含有量は、原子百分率で、典型的に20%～60%である。酸素または窒素の一方または両方の含有量は、典型的に0.1%～10%である。

40 【0017】本発明において、無機固体電解質からなる薄膜は非晶質とすることができます。無機固体電解質からなる薄膜のイオン伝導度（導電率）は25℃で1×10<sup>-4</sup>S/cm以上であることが好ましい。たとえば、25℃における無機固体電解質薄膜のイオン伝導度を、1×10<sup>-4</sup>S/cm～2.5×10<sup>-3</sup>S/cm、好ましくは5×10<sup>-4</sup>S/cm～2.5×10<sup>-3</sup>S/cmとすることができる。また、本発明において40kJ/mol以下活性エネルギーの無機固体電解質薄膜を得ることができる。たとえば、得られる無機固体電解質薄膜の活

性化エネルギーを  $30 \text{ kJ/mol} \sim 40 \text{ kJ/mol}$  とすることができる。

【0018】本発明において、無機固体電解質からなる薄膜は、気相成長法によって形成することができ、典型的には、スパッタリング、真空蒸着、レーザアブレーションおよびイオンプレーティングよりなる群から選ばれたいずれかの方法によって形成される。本発明において、リチウム金属またはリチウム合金からなる薄膜も、気相成長法によって形成することができ、典型的には、スパッタリング、真空蒸着、レーザアブレーションおよびイオンプレーティングよりなる群から選ばれたいずれかの方法によって形成される。

【0019】本発明により製造される負極は、たとえば、多孔質ポリマーのセパレータ、正極、有機電解液等の必要な要素とともに、リチウム二次電池を構成することができる。

【0020】本発明では、リチウム金属またはリチウム合金からなる表面を有する基材上に無機固体電解質からなる薄膜を形成するか、負極基材上にリチウム金属またはリチウム合金からなる薄膜を形成した後、その上に無機固体電解質からなる薄膜を形成する。リチウム合金の添加元素には、たとえば、In、Ti、Zn、Bi および Sn がある。

【0021】リチウムまたはリチウム合金からなる表面を有する基材として、金属または合金からなる基材上にリチウムまたはリチウム合金からなる薄膜を有する基材を使用することができる。そのような基材として、たとえば、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄、ニオブ、チタン、タングステン、インジウム、モリブデン、マグネシウム、金、銀、白金、それらの2種以上を組合せた合金、およびステンレス鋼よりなる群から選ばれた材料からなる金属材料（典型的には金属箔）上に、リチウムまたはリチウム合金からなる薄膜を形成したものを使用することができる。あるいは、基材として、 $\text{SnO}_2$  等の金属酸化物、またはグラファイトなどの導電性炭素からなる材料上に、リチウムまたはリチウム合金からなる薄膜を形成したものを使用してもよい。上述した基材において、リチウムまたはリチウム合金からなる薄膜の厚みは、たとえば  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $1 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下である。一方、リチウムまたはリチウム合金からなる箔を基材として使用してもよい。本発明に使用される基材の厚さは、リチウム電池への適用の観点から、たとえば、 $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  とすることことができ、小型化のため、 $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  とすることができる。

【0022】一方、本発明において、リチウム金属またはリチウム合金からなる薄膜を堆積させるための負極基材の材質として、金属、合金、 $\text{SnO}_2$  等の金属酸化物、グラファイトなどの導電性炭素などを挙げることができる。金属や合金として、銅、ニッケル、アルミニウ

ム、鉄、ニオブ、チタン、タングステン、インジウム、モリブデン、マグネシウム、金、銀、白金、のうちのいずれか、またはこれらの2種類以上の合金、あるいはステンレス鋼を使用することができる。負極基材の厚さは、リチウム電池のサイズを小さくするために、 $100 \mu\text{m}$  以下であることが望ましく、基材の強度を上げるために  $1 \mu\text{m}$  以上であることが望ましい。したがって、負極基材の厚みは、たとえば、 $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  とすることことができ、小型化のため、 $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  とすることができる。

【0023】無機固体電解質からなる薄膜を形成する工程においては、加熱されている基材上に無機固体電解質からなる薄膜を気相成長法により形成するか、あるいは、室温または  $40^\circ\text{C}$  より低い温度の基材上に、無機固体電解質からなる薄膜を形成し、次いで無機固体電解質からなる薄膜を加熱処理することができる。このような加熱により、イオン伝導度の比較的高い薄膜を得ることができる。加熱には、一般的にヒーターを使用することができる。ヒーターには、基材を保持するためのホルダーに取り付けられたヒーターを使用してもよいし、輻射型のヒーターを使用してもよい。ヒーターにより、基材あるいは基材上に形成された薄膜を加熱することができる。一方、加熱は、成膜時のプラズマ等による温度上昇でもよい。成膜時、プラズマ等によって基材を加熱し、温度が上昇した基材上に薄膜を形成することができる。加熱による効果は、室温 ( $5^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ ) より高い温度、たとえば  $40^\circ\text{C}$  以上の温度において得ることができる。したがって、基材を加熱しながら薄膜を加熱する場合の基材温度、あるいは、形成した薄膜を加熱処理するための温度は、室温より高い温度、たとえば  $40^\circ\text{C}$  以上の温度、好ましくは  $100^\circ\text{C}$  以上の温度とすることができます。一方、無機固体電解質薄膜は、一般に非晶質、たとえばガラス質である。したがって、加熱温度を上げすぎ、無機固体電解質材料のガラス転移温度に近づくと、得られる薄膜の非晶質組織が劣化し、イオン伝導度が低下し得る。したがって、加熱温度は無機固体電解質のガラス転移温度より低いことが好ましい。この点から、基板を加熱しながら薄膜を加熱する場合の基板温度、あるいは、形成した薄膜の加熱温度は、 $200^\circ\text{C}$  以下が好ましい。また、リチウム金属上に無機固体電解質薄膜を形成する場合、加熱温度は、金属リチウムの融点  $179^\circ\text{C}$  未満であることが好ましい。以上から、加熱温度は、無機固体電解質薄膜の組織が変化する温度（たとえば無機固体電解質材料のガラス転移温度）および基材の構造を維持できなくなる温度（たとえば基材材料の融点）よりも低い温度であることが望ましい。具体的に加熱温度は、 $40^\circ\text{C}$  以上  $200^\circ\text{C}$  以下であることが好ましく、 $100^\circ\text{C}$  以上  $179^\circ\text{C}$  未満であることがより好ましい。

【0024】本発明において形成される無機固体電解質

薄膜の厚みは、典型的に  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下であり、好ましくは  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $2 \mu\text{m}$  以下である。

【0025】本発明において、気相成長法におけるバックグラウンドの真空度は、 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ) 以下であることが好ましい。リチウム金属またはリチウム合金上に無機固体電解質薄膜を形成するとき、真空度が悪いと、リチウムの酸化や水分による劣化が起こり得る。また、気相成長法において薄膜を形成するための雰囲気は、たとえば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、あるいはそれらの2種以上を組合せた混合気体などの、リチウムと反応しない気体からなってもよい。リチウム金属またはリチウム合金上に無機固体電解質薄膜を形成するとき、リチウムの水分による劣化が起こらないよう、前記雰囲気を構成する気体の純度は  $99.99\%$  以上であることが望ましい。

#### 【0026】

##### 【発明の実施の形態】実施例 1

厚み  $10 \mu\text{m}$  でサイズ  $100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  の銅箔に、厚みが  $50 \mu\text{m}$  で同じサイズのリチウム金属箔を貼り合わせ、負極基材を得た。得られた基材のリチウム金属箔上に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系ターゲットを用いてスパッタリング法により、 $\text{Ar}$  ガス雰囲気中にて室温で  $1 \mu\text{m}$  の厚さの無機固体電解質薄膜を形成し、負極を得た。

【0027】ここで負極基材および  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系ターゲットの薄膜形成装置への搬入方法、および固体電解質薄膜を形成した負極の取り出し方法について説明する。図1は、負極の製造に使用される装置全体を示している。まず、ガラスやプラスチック等の密閉容器中に入れた負極基材およびターゲットを、薄膜形成装置1の入り口2に取り付けられた室4に入れた後、真空引きし、次いで、室4内を純度  $99.99\%$  のアルゴンガスで満たす。また、薄膜形成装置1内も純度  $99.99\%$  のアルゴンガスで満たしておく。室4にはグローブが取りつけられており、グローブに手を入れて、室4内で作業することができる。室4内で密閉容器をあけ、リチウム金属箔を有する負極基材、およびターゲットを取り出す。薄膜形成装置入口2の扉をあけ、負極基材およびターゲットを薄膜形成装置1内にセットし、入口2の扉を閉める。このようにして、大気に触れさせることなく、負極基材およびターゲットを薄膜形成装置1内に設置する。

【0028】薄膜形成装置1内で、ターゲットを使用し、スパッタリング法により負極基材上に無機固体電解質薄膜を形成し、負極を得る。その後、薄膜形成装置1内を純度  $99.99\%$  のアルゴンガスで満たす。薄膜形成装置1の出口3に取り付けられた室5を真空引きし、次いで室5を純度  $99.99\%$  のアルゴンガスで満たす。室5にも、室4と同様にグローブが取りつけられており、グローブに手を入れて、室5内で作業することが

できる。薄膜形成装置出口3の扉をあけ、薄膜形成装置1内より無機固体電解質薄膜を有する負極を取り出し、室5内に置き、出口3の扉を閉める。室5内には予めガラスやプラスチック等の密閉容器を入れておき、無機固体電解質薄膜を有する負極を密閉容器に入れて密閉した後、大気中に取り出す。このようにすれば、大気に触れさせることなく、無機固体電解質薄膜を有する負極を薄膜形成装置1より取り出すことができ、別の場所へ持ち運ぶことができる。

10

【0029】なお、ここで使用するガスには、適宜、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトンのうちのいずれか、またはこれらの2種以上の混合ガス、あるいは露点が  $-50^\circ\text{C}$  以下の乾燥空気を用いることができ、どれを用いても問題はない。それぞれの室や薄膜形成装置内で使用するガスは、都合に応じて、同じガスでも良いし別々のガスを使用しても良い。

20

【0030】また、図1に示す装置では、薄膜形成装置入口2と薄膜形成装置出口3を別々にしたが、これを1つにして入口と出口を兼用とし、1つの室を介して薄膜形成装置への基材および原料の搬入ならびに薄膜形成装置からの負極の取り出しを行ってもよい。

【0031】形成した無機固体電解質薄膜は、X線回折測定において非晶質の状態であった。また、無機固体電解質薄膜のイオン伝導度は、 $25^\circ\text{C}$  で  $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  であった。薄膜の組成は、分析の結果、原子比率で、 $\text{Li} (0.42) : \text{Si} (0.13) : \text{S} (0.44) : \text{P} (0.002) : \text{O} (0.008)$  であることが分かった。

30

【0032】エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) の混合溶液を加熱し、ポリアクリロニトリル (PAN) を高濃度に溶解させたものを冷却して、 $\text{LiPF}_6$  が溶解されたECおよびPCを多量に含有するPANを作製した。このPAN中に、活物質となる  $\text{LiCO}_2$  粒子、および電子伝導性を付与する炭素粒子を混合し、得られた混合物を  $20 \mu\text{m}$  厚のアルミ箔 (正極集電体) 上に  $300 \mu\text{m}$  の厚みで塗布して正極とした。

40

【0033】固体電解質薄膜を有する負極、セパレータ (多孔質ポリマーフィルム)、および正極を、ステンレス製密封容器中に重ねて設置し、さらにエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶液に電解塩として1モル%の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させた有機電解液を滴下して、露点  $-60^\circ\text{C}$  以下のアルゴンガス雰囲気下においてリチウム二次電池を作製した。

【0034】作製した電池の充放電特性を評価した。その結果、充電電圧を  $4.2 \text{ V}$  として、 $100 \text{ mA}$  放電により  $3.5 \text{ V}$  まで電圧が低下するまでの容量は  $0.5 \text{ A.h}$  (アンペア時) であった。また、エネルギー密度は、 $490 \text{ Wh}$  (ワット時) / 1 (リットル) であった。さらに同一の条件下  $100$  回のサイクル充放電でも安定で

50

あつた。

【0035】実施例2

無機固体電解質薄膜の形成方法を真空蒸着としたこと以外は、実施例1と全く同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなったところ、実施例1と全く同様の結果が得られた。

【0036】実施例3

無機固体電解質薄膜の形成方法をレーザアブレーションとしたこと以外は、実施例1と全く同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなった。得られた薄膜の組成は、原子比率で  $Li (0.40) : Si (0.13) : S (0.46) : P (0.003) : O (0.007)$  となったが、その他は実施例1と全く同様の結果が得られた。

【0037】実施例4

無機固体電解質の形成方法をイオンプレーティングとした以外、実施例1と同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなったところ、実施例1と同様の結果が得られた。

【0038】実施例5

厚み  $10 \mu m$  でサイズ  $100 mm \times 50 mm$  の銅箔を、薄膜形成装置に設置した。この銅箔上に、スパッタリング法により、リチウム金属ターゲットを使用して、厚さが  $5 \mu m$  のリチウム金属薄膜を形成し、さらにその上に  $Li_2S-SiS_2-P_2O_5$  系ターゲットを用いて厚さの  $1 \mu m$  の無機固体電解質薄膜を形成した。温度は室温で、雰囲気ガスは Ar ガスとした。ここで、リチウム金属ターゲットおよび  $Li_2S-SiS_2-P_2O_5$  系ターゲットの薄膜形成装置への搬入方法、およびリチウム金属薄膜および固体電解質薄膜を有する負極の取り出しの方法は、実施例1と同様の方法でおこなった。すなわち、図1に示す装置を使用して負極を製造した。銅箔を薄膜形成装置1に設置した後、2つのターゲットをそれぞれ入れたガラスまたはプラスチックの密閉容器を、薄膜形成装置1の入り口2に取り付けられた室4に入れ、真空引きし、次いで、室4内を純度99.99%のアルゴンガスで満たした。また、薄膜形成装置1内も純度99.99%のアルゴンガスで満たしておいた。室4に取りつけられたグローブに手を入れて、室4内で密閉容器をあけ、2つのターゲットそれぞれ密閉容器から取り出した。薄膜形成装置入口2の扉をあけ、2つのターゲットを薄膜形成装置1内にセットし、入口2の扉を閉めた。このようにして、大気に触れされることなく、2つのターゲットを薄膜形成装置1内に設置した。薄膜形成装置1内で、リチウム金属ターゲットを使用し、スパッタリング法により銅箔上にリチウム金属薄膜を形成した後、その上にスパッタリング法により  $Li_2S-SiS_2-P_2O_5$  系ターゲットを用いて無機固体電解質薄膜を形成した。その後、純度99.99%のアルゴンガスで満たされた薄膜形成装置1の出口3に取り付けられた室5を真

空引きし、次いで室5を純度99.99%のアルゴンガスで満たした。室5に取りつけられたグローブに手を入れて、薄膜形成装置出口3の扉をあけ、薄膜形成装置1内より2種の薄膜を有する負極を取り出し、室5内に置き、出口3の扉を閉めた。室5内には予めガラスまたはプラスチックの密閉容器を入れておき、薄膜を有する負極を密閉容器に入れて密閉した後、大気中に取り出した。

【0039】得られた負極について実施例1と全く同様に評価をおこなったところ、実施例1と全く同様の結果が得られた。

【0040】実施例6

リチウム金属薄膜および無機固体電解質薄膜の形成方法を真空蒸着したこと以外は、実施例4と全く同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなったところ、実施例1と全く同様の結果が得られた。

【0041】実施例7

リチウム金属薄膜および無機固体電解質薄膜の形成方法をレーザアブレーションとしたこと以外は、実施例5と全く同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなったところ、実施例4と全く同様の結果が得られた。

【0042】実施例8

無機固体電解質薄膜の形成方法をイオンプレーティングとした以外、実施例1と同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなったところ、実施例1と同様の結果が得られた。

【0043】実施例9

無機固体電解質薄膜を  $Li_2S-SiS_2-Li_2O-P_2O_5$  とした以外、実施例1と同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなった。薄膜の組成が原子比率で  $Li (0.43) : Si (0.12) : S (0.44) : P (0.002) : O (0.008)$  となった以外は、実施例1と同様の結果が得られた。

【0044】実施例10

無機固体電解質薄膜の形成方法を真空蒸着とした以外、実施例9と同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなったところ、実施例9と同様の結果が得られた。

【0045】実施例11

無機固体電解質薄膜の形成方法をレーザアブレーションとした以外、実施例9と同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなった。その結果、薄膜の組成が原子比率で  $Li (0.41) : Si (0.11) : S (0.45) : P (0.002) : O (0.008)$  となった以外は、実施例9と同様の結果が得られた。

【0046】実施例12

無機固体電解質薄膜の形成方法をイオンプレーティングとした以外、実施例9と同様にリチウム二次電池負極お

より電池を作製し、評価をおこなったところ、実施例9と同様の結果が得られた。

【0047】実施例13

無機固体電解質薄膜をLi<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とし、リチウム金属薄膜の形成方法を真空蒸着とした以外、実施例9と同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなったところ、実施例9と同様の結果が得られた。

【0048】実施例14

無機固体電解質薄膜の形成方法を真空蒸着とした以外、実施例13と同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなったところ、実施例9と同様の結果が得られた。

【0049】実施例15

無機固体電解質薄膜の形成方法をレーザアブレーションとした以外、実施例13と同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなったところ、実施例11と同様の結果が得られた。

【0050】実施例16

無機固体電解質薄膜の形成方法をイオンプレーティングとした以外、実施例13と同様にリチウム二次電池負極および電池を作製し、評価をおこなったところ、実施例

9と同様の結果が得られた。

【0051】実施例17

厚み10μmで100mm×50mmのサイズの銅箔上に、厚さが10μmのリチウム金属薄膜を真空蒸着法で形成した。このリチウム金属薄膜上に、厚さ1μmの無機固体電解質薄膜を形成した。なお、リチウム金属薄膜の代わりに、銅箔と同じサイズの厚さが30μmのリチウム金属箔を2枚貼り合わせて得られるリチウム金属箔上にも同様に無機固体電解質薄膜を形成することができた。ここで、リチウム金属ターゲットおよびターゲットの薄膜形成装置への搬入方法、およびリチウム金属薄膜および固体電解質薄膜を有する負極の取り出しの方法は、実施例1と同様の方法でおこなった。すなわち、図1に示す装置を使用して負極を製造した。無機固体電解質薄膜は表1～5の条件を用いて作製した。また、25℃における無機固体電解質薄膜のイオン伝導度、および測定温度を上げてイオン伝導度の温度依存性を測定することにより得られる無機固体電解質薄膜の活性化エネルギーを表1～5に示す。

【0052】

【表1】

| 試料No. | 成膜法      | 無機固体電解質材料   | 成膜温度(℃) | 成膜後熱処理温度(℃) | イオン伝導度(S/cm)         | 活性化エネルギー(kJ/mol) |
|-------|----------|---|---------|-------------|----------------------|------------------|
| 1     | スパッタリング* | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5(Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 50      | 熱処理なし       | 7.0×10 <sup>-4</sup> | 36               |
| 2     | スパッタリング* | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5(Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 100     | 熱処理なし       | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 32               |
| 3     | スパッタリング* | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5(Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 130     | 熱処理なし       | 2.0×10 <sup>-3</sup> | 32               |
| 4     | スパッタリング* | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5(Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 室温(25℃) | 50          | 6.0×10 <sup>-4</sup> | 37               |
| 5     | スパッタリング* | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5(Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 室温(25℃) | 100         | 1.6×10 <sup>-3</sup> | 33               |
| 6     | スパッタリング* | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5(Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 室温(25℃) | 130         | 1.7×10 <sup>-3</sup> | 32               |
| 7     | スパッタリング* | 60Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub>  | 100     | 熱処理なし       | 1.5×10 <sup>-3</sup> | 34               |
| 8     | スパッタリング* | 60Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub>  | 150     | 熱処理なし       | 1.5×10 <sup>-3</sup> | 33               |

【0053】

【表2】

| 試料No. | 成膜法        | 無機固体電解質材料   | 成膜温度(℃) | 成膜後熱処理温度(℃) | イオン伝導度(S/cm)         | 活性化エネルギー(kJ/mol) |
|-------|------------|---|---------|-------------|----------------------|------------------|
| 9     | スパッタリング*   | 60Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub>  | 室温(25℃) | 150         | 1.5×10 <sup>-3</sup> | 32               |
| 10    | スパッタリング*   | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                    | 130     | 熱処理なし       | 1.7×10 <sup>-3</sup> | 34               |
| 11    | スパッタリング*   | 59.5Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub> -0.5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                | 130     | 熱処理なし       | 1.6×10 <sup>-3</sup> | 34               |
| 12    | スパッタリング*   | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                   | 130     | 熱処理なし       | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 33               |
| 13    | スパッタリング*   | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> PO <sub>3.5</sub> N <sub>0.1</sub> | 130     | 熱処理なし       | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 34               |
| 14    | スパッタリング*   | 65Li <sub>2</sub> S-34.5SiS <sub>2</sub> -0.5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                | 130     | 熱処理なし       | 1.7×10 <sup>-3</sup> | 34               |
| 15    | レーザアブレーション | 60Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub>  | 120     | 熱処理なし       | 1.9×10 <sup>-3</sup> | 33               |
| 16    | レーザアブレーション | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5(Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 120     | 熱処理なし       | 2.0×10 <sup>-3</sup> | 32               |
| 17    | レーザアブレーション | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                    | 120     | 熱処理なし       | 2.0×10 <sup>-3</sup> | 33               |
| 18    | レーザアブレーション | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                   | 120     | 熱処理なし       | 2.1×10 <sup>-3</sup> | 34               |

【0054】

【表3】

| 試料<br>No. | 成膜法    | 無機固体電解質材料   | 成膜温度<br>(°C) | 成膜後<br>熱処理温度<br>(°C) | イオン<br>伝導度<br>(S/cm) | 活性化<br>エネルギー<br>(kJ/mol) |
|-----------|--------|---|--------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
| 19        | レーザー照射 | 60Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub>  | 室温(25°C)     | 140                  | 1.7×10 <sup>-3</sup> | 33                       |
| 20        | レーザー照射 | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5(Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 室温(25°C)     | 140                  | 2.0×10 <sup>-3</sup> | 32                       |
| 21        | レーザー照射 | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                    | 室温(25°C)     | 140                  | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 34                       |
| 22        | レーザー照射 | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                   | 室温(25°C)     | 140                  | 1.7×10 <sup>-3</sup> | 34                       |
| 23        | 真空蒸着   | 60Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub>  | 120          | 熱処理なし                | 1.7×10 <sup>-3</sup> | 33                       |
| 24        | 真空蒸着   | 60Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub>  | 150          | 熱処理なし                | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 32                       |
| 25        | 真空蒸着   | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                    | 100          | 熱処理なし                | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 33                       |
| 26        | 真空蒸着   | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                    | 120          | 熱処理なし                | 2.0×10 <sup>-3</sup> | 32                       |
| 27        | 真空蒸着   | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                    | 160          | 熱処理なし                | 2.1×10 <sup>-3</sup> | 31                       |

【0055】

【表4】

| 試料<br>No. | 成膜法  | 無機固体電解質材料   | 成膜温度<br>(°C) | 成膜後<br>熱処理温度<br>(°C) | イオン<br>伝導度<br>(S/cm) | 活性化<br>エネルギー<br>(kJ/mol) |
|-----------|------|---|--------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
| 28        | 真空蒸着 | 60Li <sub>2</sub> S-39.5SiS <sub>2</sub> -0.5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                | 120          | 熱処理なし                | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 33                       |
| 29        | 真空蒸着 | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5(Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 120          | 熱処理なし                | 2.0×10 <sup>-3</sup> | 32                       |
| 30        | 真空蒸着 | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                   | 120          | 熱処理なし                | 2.0×10 <sup>-3</sup> | 34                       |
| 31        | 真空蒸着 | 60Li <sub>2</sub> S-39.5SiS <sub>2</sub> -0.5Li <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>               | 120          | 熱処理なし                | 2.1×10 <sup>-3</sup> | 33                       |
| 32        | 真空蒸着 | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>                    | 120          | 熱処理なし                | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 34                       |
| 33        | 真空蒸着 | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>                   | 120          | 熱処理なし                | 1.7×10 <sup>-3</sup> | 33                       |
| 34        | 真空蒸着 | 60Li <sub>2</sub> S-39.5GeS <sub>2</sub> -0.5Li <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>               | 120          | 熱処理なし                | 1.5×10 <sup>-3</sup> | 33                       |
| 35        | 真空蒸着 | 60Li <sub>2</sub> S-39.5Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0.5Li <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> | 120          | 熱処理なし                | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 32                       |
| 36        | 真空蒸着 | 60Li <sub>2</sub> S-39.5P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> -0.5Li <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  | 120          | 熱処理なし                | 1.7×10 <sup>-3</sup> | 34                       |
| 37        | 真空蒸着 | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                    | 室温(25°C)     | 120                  | 1.9×10 <sup>-3</sup> | 34                       |

【0056】

【表5】

| 試料<br>No. | 成膜法       | 無機固体電解質材料   | 成膜温度<br>(°C) | 成膜後<br>熱処理温度<br>(°C) | イオン<br>伝導度<br>(S/cm) | 活性化<br>エネルギー<br>(kJ/mol) |
|-----------|-----------|---|--------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
| 38        | 真空蒸着      | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                   | 室温(25°C)     | 160                  | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 33                       |
| 39        | 真空蒸着      | 60Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub>  | 室温(25°C)     | 120                  | 1.7×10 <sup>-3</sup> | 32                       |
| 40        | 真空蒸着      | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> PO <sub>3.9</sub> N <sub>0.1</sub> | 120          | 熱処理なし                | 1.9×10 <sup>-3</sup> | 33                       |
| 41        | 真空蒸着      | 60Li <sub>2</sub> S-39.5SiS <sub>2</sub> -0.5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                | 120          | 熱処理なし                | 2.0×10 <sup>-3</sup> | 32                       |
| 42        | 真空蒸着      | 65Li <sub>2</sub> S-34.5SiS <sub>2</sub> -0.5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                | 130          | 熱処理なし                | 1.9×10 <sup>-3</sup> | 34                       |
| 43        | 真空蒸着      | 55Li <sub>2</sub> S-44.5SiS <sub>2</sub> -0.5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                | 130          | 熱処理なし                | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 33                       |
| 44        | イオウレーティング | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                    | 120          | 熱処理なし                | 1.8×10 <sup>-3</sup> | 33                       |
| 45        | イオウレーティング | 60Li <sub>2</sub> S-39.5SiS <sub>2</sub> -0.5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                | 120          | 熱処理なし                | 2.0×10 <sup>-3</sup> | 32                       |
| 46        | イオウレーティング | 57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                    | 室温(25°C)     | 120                  | 1.7×10 <sup>-3</sup> | 34                       |
| 47        | イオウレーティング | 60Li <sub>2</sub> S-39.5SiS <sub>2</sub> -0.5Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                | 室温(25°C)     | 120                  | 1.9×10 <sup>-3</sup> | 32                       |

【0057】次いで、このリチウム金属薄膜上に無機固体電解質薄膜を形成した基材を負極とし使用しリチウム二次電池を作製した。該負極、多孔質ポリマーフィルムのセパレーター、正極、有機電解液および通常の必要な材料を組合せてリチウム二次電池を作製した。以下に電池作製の概要および電池評価の結果を示す。

【0058】エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)の混合溶液を加熱し、ポリアクリロニトリル(PAN)を高濃度に溶解させたものを冷却して、LiPF<sub>6</sub>が溶解されたECおよびPCを多量に含有するPANを調製した。このPAN中に、活物質となるLiCoO<sub>2</sub>粒子、および電子伝導性を付与する炭素粒子を混合し、20μm厚のアルミ箔(正極集電体)上に300μmの厚みで塗布して正極とした。

【0059】固体電解質薄膜を有する負極、セパレーター

(多孔質ポリマーフィルム)および正極を、ステンレス製容器中に重ねて設置し、さらにECとPCの混合溶液に電解塩として1モル%のLiPF<sub>6</sub>を溶解させた有機電解液を滴下して、露点-60°C以下のアルゴンガス雰囲気下においてステンレス容器を密封し、リチウム二次電池を作製した。

【0060】作製した電池の充放電特性を評価した。その結果、いずれの電池も充電電圧を4.2Vとして100mA放電により3.5Vまで電圧が低下するまでの容量は0.5Ah(アンペア時)であった。また、エネルギー密度は500~550Wh(ワット時)/1(リットル)であった。さらに同一条件の100回のサイクル充放電でも安定であった。

【0061】なお、実施例5~8および実施例13~16では、リチウム金属薄膜および無機固体電解質薄膜を

同じ方法で形成してもよいし、2種類以上の薄膜形成方法が可能な装置を用いて、例えば、リチウム金属薄膜は真空蒸着法で、無機固体電解質薄膜はスパッタリング法でというように、別々の方法で形成することも可能である。

【0062】また、実施例5～8ではリチウム金属薄膜と無機固体電解質薄膜を同一の装置で形成したが、リチウム金属薄膜だけまず形成した後、同様な工程で別の装置でリチウム金属薄膜上に無機固体電解質薄膜を形成することも可能である。すなわち、基材上に上記と同様の工程でリチウム金属薄膜を形成し、得られたものを大気に触れさせることなく密閉容器に収容し、次いで、上記と同様の工程で、大気に触れさせることなく密閉容器からリチウム金属薄膜を有する基材を取り出して、別の装置に移し、無機固体電解質薄膜を形成してもよい。得られた負極は、同様にして大気に触れさせることなく、密閉容器内に収容することができる。

【0063】以上に示したリチウム金属の代わりにリチウム合金を使用することもできる。リチウム合金の添加元素には、たとえば、In、Ti、Zn、BiおよびSnがある。リチウム合金もスパッタリング、真空蒸着、レーザープレーリング等の一般的な気相成長法により基材上に堆積させることができる。

【0064】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、エネルギー密度の高く、充放電サイクル特性に優れた安定性の高いリチウム二次電池をもたらすことのできる負極を製造することができる。

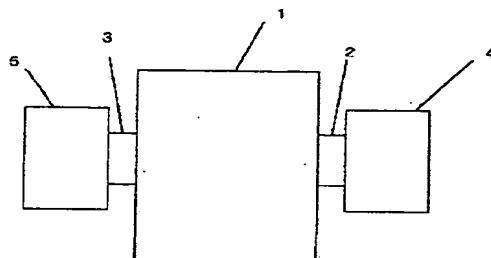
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に用いる装置全体の模式図である。

【符号の説明】

1 薄膜形成装置、2 薄膜形成装置入口、3 薄膜形成装置出口、4, 5 室。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山中 正策

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 BA15 CA08 CB12

DA03 DA13 EA12 EA15 FA04

FA11 FA20 GA01 GA24 GA27

GA29 HA02 HA04 HA14 HA17

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002100346 A

(43) Date of publication of application: 05.04.02

(51) Int. Cl

H01M 4/04

(21) Application number: 2000382173

(71) Applicant: SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22) Date of filing: 15.12.00

(72) Inventor: HISAGAI YUICHI

(30) Priority: 19.07.00 JP 2000219072

OTA YUKIHIRO  
YAMANAKA SEISAKU

**(54) MANUFACTURING METHOD OF NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of a negative electrode for a lithium secondary battery wherein lithium metal, a raw material for sulfide series inorganic solid electrolyte thin film and the negative electrode where the inorganic solid electrolyte thin film has been formed are not deteriorated by an atmospheric air.

**SOLUTION:** A negative electrode base material and the inorganic solid electrolyte raw material respectively housed in a sealed container are used. The negative electrode base material has the lithium metal on its surface. The negative electrode base material and the raw material are respectively taken out of the sealing container in the inside of a chamber 4 which is substantially inactive against the lithium and which has been adjacently installed at a thin film forming device 1. The negative electrode base material and the raw material drawn out are moved to the thin film formation device without making them exposed to the atmospheric air. In the device 1, using the raw material, the inorganic solid electrolyte thin film is formed on the negative electrode base material. Afterwards, the negative electrode base material having a thin film is

moved to the inside of a chamber 5 which is substantially inactive against the lithium without exposing to the atmospheric air, and there, the negative electrode base material having the thin film is housed in the sealing container.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

